



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 040 391  
A2

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81103656.5

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 04 B 35/46

Anmeldetag: 12.05.81

H 01 C 7/02, H 01 B 1/08

Priorität: 19.05.80 DE 3019098

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.11.81 Patentblatt 81/47

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE FR GB IT NL

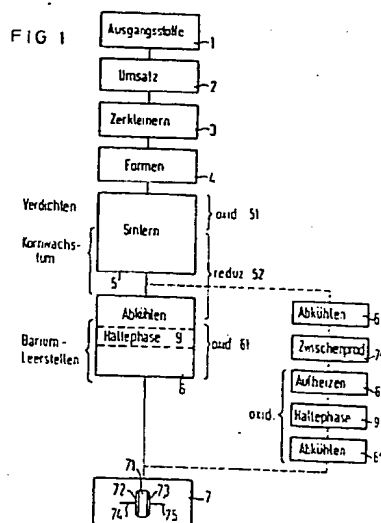
Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin  
und München  
Postfach 22 02 61  
D-8000 München 22(DE)

Erfinder: Hanke, Leopold, Dr.  
Rosenweg 5  
D-8201 Beyharting(DE)

Erfinder: Schmelz, Helmut, Dr.  
Rudolf-Sieck-Strasse 14  
D-8210 Prien(DE)

Keramisches Kaltleitermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung.

Keramisches Kaltleitermaterial (71) auf der Basis des Bariumtitanats, wobei das Material eine vergleichsweise zum Stand der Technik effektive Dotierung und grobes Korngefüge hat, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Materials, in dem eine Phase (52) vorgesehen ist, in dem das Sintern und Abkühlen in reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.



EP 0 040 391 A2

BEST AVAILABLE COPY

COMPLETE DOCUMENT

0040391

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA

80 P 7 0 7 3 E

Keramisches Kaltleitermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung.

5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein keramisches Kaltleitermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung, wie im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegeben.

10 Die keramischen Kaltleiter (ceramic PTC), auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht, bestehen im wesentlichen aus Bariumtitanat, das für sich genommen in oxidierender Atmosphäre gesintert ein hochohmiges Dielektrikum ist. Durch Zugabe von Dotierungsmitteln, wie z.B. Antimon, Yttrium, Lanthan und andere seltene  
15 Erden, läßt sich jedoch das Bariumtitanat für die Verwendung als keramischer Kaltleiter leitfähig machen, und zwar mit dem für einen solchen Kaltleiter als Widerstand mit positivem Temperaturkoeffizienten (PTC) bekannten starken Anstieg des spezifischen elektrischen  
20 Widerstandes des Materials in einem engen Bereich, nämlich bei der Curie-Temperatur des Materials.

Mit wie angegebener Dotierung erreichbare spezifische Kalt-Widerstandswerte des keramischen Kaltleitermaterials liegen bei mindestens etwa 10 Ohm.cm, da noch  
25 höhere Konzentrationen wieder zu einem Anstieg des Widerstandes führen. Dies hängt - wie festgestellt - mit der Behinderung des Kornwachstums bei der Sinterung durch mit hohem Anteil enthaltene Dotierstoffe zusammen.  
30 Auch bei derart hochdotiertem Bariumtitanat entstehen nämlich bei hohen Temperaturen Barium-Leerstellen, die die Wirkung der Dotierung kompensieren können und an

Bts 1 Bla / 7.5.1980

den Korngrenzen angereichert sind, so daß hochohmige Randschichten in den einzelnen Kristalliten ausgebildet werden. Diese Randschichten sind einerseits zwar für den eigentlichen Kaltleitereffekt notwendig, erstrecken  
5 sich aber andererseits bei Korngrößen unter ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  über das gesamte Kornvolumen, so daß überhaupt keine Leitfähigkeit mehr auftreten kann, wie dies z.B. aus "Siemens Forschungs- und Entwicklungsberichte", Bd.8 (1979), Nr.4, S.209 ff. hervorgeht.

10 Bei vielen Anwendungen sind Kaltleiter mit geringem Kalt-Widerstand erwünscht. Unter Kalt-Widerstand ist der Widerstandswert bei der normalen Betriebstemperatur, z.B. Zimmertemperatur oder  $25^{\circ}\text{C}$ , d.h. bei einer Tempe-  
15 ratur weit unter der Bezugs- bzw. Curie-Temperatur, zu verstehen. Derartige niedrige Widerstände wurden für einzelne Kaltleiter-Bauelemente dadurch erreicht, daß man den Kaltleiter-Körpern entsprechend größere Schei-  
benfläche und geringere Dicke gegeben hat. Dies führte  
20 zu großem Raumbedarf.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein kera-  
misches Kaltleitermaterial mit vergleichsweise zum Ständ.  
der Technik niedrigerem Kalt-Widerstand und ein Herstel-  
25 lungsverfahren für ein solches Kaltleitermaterial anzu-  
geben.

Diese Aufgabe wird mit einem Kaltleitermaterial nach dem  
Oberbegriff des Patentanspruchs 1 erfindungsgemäß nach  
30 den Kennzeichen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Der vorliegenden Erfindung liegt zugrunde, höhere als bis-  
her verwendete effektive Dotierung vorzusehen und das  
grobe Korngefüge des Kaltleitermaterials beizubehalten.  
35 In Herstellungsgang



- des Bariumtitanats<sup>ist</sup> reduzierende Atmosphäre vorzusehen, die das Bariumtitanat durch Reduktion leitfähig macht, wobei entstehende Sauerstoff-Leerstellen als Dotierung wirken. Da unter diesen Bedingungen praktisch keine
- 5 Barium-Leerstellen auftreten, die zu hochohmigen Rand-schichten führen können, wird mit dieser Maßnahme selbst feinkörniges Material leitfähig. Ein solches Material zeigt aber keinerlei Eigenschaften, die für keramisches Kaltleitermaterial wenigstens charakteristisch sind.
- 10 Bezüglich einer Anwendung reduzierender Atmosphäre liegen daher Betrachtungen außerhalb solcher Überlegungen, die Kaltleiter betreffen.

- Mit der Erfindung wurde nun aber gefunden, daß durch
- 15 wenigstens zeitweiser Sinterung in reduzierender Atmosphäre auch in hochdotiertem Bariumtitanat ein für die Kaltleiter-Bedingungen an sich ausreichendes Kornwachstum erzielt werden kann. Ein solches reduzierend gebranntes hochdotiertes Bariumtitanat hat jedoch, näm-
- 20 lich aus den oben erwähnten Gründen, keinerlei Kaltleitereigenschaften. Ein wesentlicher weiterer Gedanke der Erfindung ist der, dieses relativ grobkörnige Keramikmaterial einer weiteren Temperaturbehandlung zu unterziehen, die in oxidierender Atmosphäre durchgeführt
- 25 wird und durch die im hochdotierten Bariumtitanat zuvor entstandene Sauerstoff-Leerstellen wieder beseitigt und Barium-Leerstellen in einer solchen räumlichen Verteilung gebildet werden, wie dies für Kaltleitermaterialien bekannt und notwendig ist. Dabei kann diese ox-
- 30 idierende Behandlung dieses weiteren Erfindungsschrittes entweder in einem eigenen Temperaturprozeß (nachträglich) vorgenommen werden oder sie kann auch schon während der Abkühlphase nach Ablauf des eigentlichen Sintervorganges des Keramikmaterials erfolgen. Wesentlich
- 35 ist für beide Alternativen, daß die während des Vorlie-

gens der oxidierenden Atmosphäre eingehaltenen Temperaturen so weit unter der Sintertemperatur des Materials liegen, daß sich das bei den Sintertemperaturen in reduzierender Atmosphäre gebildete grobteilige Gefüge der Keramik nicht mehr ändert und ändern kann. Weil die Beweglichkeit der Barium-Leerstellen im Kristallgitter des Bariumtitanats wesentlich geringer als die der Sauerstoff-Leerstellen ist, läßt sich das der Erfindung immanente Ziel erreichen, die Sauerstoff-Leerstellen des zunächst vorgenommenen Verfahrensschrittes in reduzierender Atmosphäre wieder weitgehend quantitativ zu beseitigen. Dabei können optimale Ergebnisse durch zeit- und/oder temperaturabhängige Wahl des Sauerstoffpartialdrucks während des (Wieder-)Oxidationsvorgangs erreicht werden.

Die in der eigentlichen Sinterphase gemäß dem anfänglichen Erfindungsschritt wenigstens zeitweise, insbesondere mit Einschluß des Endes der Sinterphase, vorgesehene reduzierende Atmosphäre dient, darauf sei hier ausdrücklich hingewiesen, bei der Erfindung - im Gegensatz zum Stand der Technik, wo damit hohe elektrische Leitfähigkeit erzielt werden soll - dazu, ein grobes Gefüge des Keramikmaterials zu erreichen. Der niedrige spezifische Kaltleiter-Widerstand des fertigen Materials, das zudem auch die geforderten Kaltleitereigenschaften hat, wird durch die hohe Dotierungskonzentration und durch die nachfolgend unterhalb der Sintertemperaturen durchgeführte Oxidation erreicht.

Weitere Erläuterungen der Erfindung gehen aus der Beschreibung zu den Figuren hervor.

Fig.1 zeigt ein Flußdiagramm der erfindungsgemäßen Herstellung eines Kaltleitermaterials.

Fig.2 zeigt Diagramme des Temperatur-Zeitverlaufes des Herstellungsverfahrens zusammen mit dem jeweils vorliegenden Sauerstoffpartialdruck.

Fig.3 zeigt ein Widerstandsdiagramm.

- 5 In Fig.1 ist mit 1 der Verfahrensschritt bezeichnet, in dem die Mischung der Ausgangsstoffe wie Bariumkarbonat, Titandioxid und zugegebene Dotierungsmittel durchgeführt wird. Der Verfahrensschritt 2 gibt den an sich bekannten Umsatz der Ausgangsstoffe zu dotiertem Bariumtitanat an. Mit 3 ist der Verfahrensschritt des Wiederzerkleinerns der Umsatzmasse angegeben und im Verfahrensschritt 10 4 erfolgt das Pressen der Formkörper aus der mit Bindemittel versetzten zerkleinerten Masse des Schrittes 3. Mit 5 ist auf den Sinterprozeß hingewiesen. Der Verfahrensschritt 15 6 gibt das Abkühlen der gesinterten Formkörper an, wobei bei der Erfindung gegebenenfalls eine Haltephase bzw. Verweildauer<sup>9</sup> bei vergleichsweise zur Abkühlgeschwindigkeit im wesentlichen konstanter Temperatur vorgesehen sein kann. Mit 7 ist auf die fertigen, 20 nach der Erfindung hergestellten Kaltleiter hingewiesen.

- Rechtsseitig von diesem Flußdiagramm sind die Intervalle der jeweils vorliegenden Atmosphäre angedeutet. Während der Sinterphase mit Oxidation 51 erfolgt im wesentlichen 25 die Verdichtung des Materials der gepreßten Formkörper, womit weitgehende Porenfreiheit erreicht wird. Mit 52 ist die gemäß einem Merkmal der Erfindung vorgesehene reduzierende Atmosphäre angegeben, die beginnend während des Sinterprozesses 5 bis in die Abkühlphase 6 hineinreichend vorhanden ist. Mit 61 ist auf die gemäß einem 30 weiteren Merkmal der Erfindung vorgesehene oxidierende Atmosphäre hingewiesen, wobei das Flußdiagramm sich auf die Alternative bezieht, bei der dieser Verfahrensschritt der nachträglichen Oxidation in das Herstellungsverfahren 35 integriert ist.

Linksseitig ist (nochmals) auf die während der Vorgänge 51, 52 und 61 im Material ablaufenden Prozesse hingewiesen.

- 5 Die Fig.2a und 2b geben die beiden erwähnten Diagramme mit der Zeit als Abszisse und mit der Temperatur für die Kurven 21 und 21' und dem Sauerstoffpartialdruck der Kurve 22 und 22' jeweils als Ordinate wieder. Die angegebenen Zahlenwerte sind Beispiele, mit denen vor  
10 allem die jeweilige Größenordnung rasch zu erkennen ist.
- 
- 
- 

15

- Die Kurven 21 und 21' geben schematische Temperaturverläufe an, zu denen die jeweils vorliegende Atmosphäre 51, 52 und 61, wie bereits beschrieben, vorzusehen ist. Die gestrichelten Anfangs- bzw. Endbegrenzungen der  
20 Intervalle 51 und 61 deuten darauf hin, daß diese Grenzen weder exakt bestimmt sind noch für die Erfindung besonders kritisch sind. Die Überlappungen der einzelnen Phasen, z.B. 5, 61 und 52 lassen die wesentlichen Gedanken der Erfindung auch aus den Figuren gut erkennen.  
25

- Zum Beispiel ist in der Fig.2b auf den vorgesehenen zeitabhängigen Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes 122' und des Temperaturverlaufes 121' hinzuweisen. Durch  
30 Wahl des zeitlichen Verlaufes 121' und des zeitlichen Verlaufes 122' sowie insbesondere durch aufeinander abgestimmte Wahl dieser beiden zeitlichen Verläufe lassen sich die Kaltleitereigenschaften eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten niederohmigen Kalt-  
35 leitermaterials noch in Feinheiten (weiter) variieren.

80 P 7073 E

In der Fig.1 ist in dem Kästchen 7, das auf den fertigen Kaltleiter hinweist, ein solcher abgebildet. Mit 71 ist ein Kaltleiter-Plättchen 71 in Seitenansicht wiedergegeben. Auf den Oberflächen des Plättchens befinden sich Elektroden 72 und 73 aus einem sperrfreien Kontakt mit dem Kaltleitermaterial bildenden Aluminium. Mit 74 und 75 sind Anschlußdrähte angegeben.

In der Fig.1 ist noch die Alternative mit nachträglichem Wiederaufheizen 8 und Wiederabkühlen 6" in oxidierender Atmosphäre 61 angegeben. Bei dieser Alternative erhält man nach dem Sintern 5 und dem Abkühlen 6' ein Zwischenprodukt 7', das zunächst noch keine Kaltleitereigenschaft hat. Diese Kaltleitereigenschaft liegt aber dann bei dem gemäß Kästchen 7 zu erhaltenden Produkt vor. 9' weist auf eine gegebenenfalls vorgesehene Haltephase.

Fig.2c zeigt ein dieser Alternative entsprechendes Zeitdiagramm für die Temperatur 21" und den Sauerstoffpartialdruck 22".

20

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel zur Erfindung gegeben. Die Zusammensetzung dieses Ausführungsbeispiels enthält 98 Atom% Barium und 102 Atom% Titan. Die beste Kombination von Kalt-Widerstand und Kaltleiterverhalten wurde mit 2 Atom% Yttrium als weiterem Bestandteil erreicht, wobei Yttrium auch zwischen 0,5 und 5 Atom% variiert werden kann. Weiterer Bestandteil ist 0,2 Atom% Mangan, der zwischen 0 und 1 Atom% variiert werden kann. Weiter ist bei der Masse des Ausführungsbeispiels 1 Atom% Silizium enthalten. Ohne dieses Silizium ist zwar eine höhere Steilheit des Widerstandsanstiegs zu erreichen, jedoch ist eine Einbuße bezüglich des Varistoreffekts dann hinzunehmen. Der Rest der angegebenen Zusammensetzung ist Sauerstoff.



Die diese voranstehende Zusammensetzung ergebenden Ausgangsstoffe werden nach Mahlen und Mischen bei Temperaturen zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $1050^{\circ}\text{C}$ , umgesetzt, und zwar vorzugsweise 4 Stunden lang. Die  
 5 Umsatzdauer kann zwischen zwei und zehn Stunden variiert werden und ist zudem abhängig von der eingesetzten Menge.

Nachfolgend werden nähere Angaben zum Sinterprozeß gemacht, mit dem ein Kaltleitermaterial der obengenannten  
 10 Zusammensetzung hergestellt wurde, das die nachfolgenden technischen Daten hat:

$$\begin{aligned} & \rho_{25^{\circ}\text{C}} \text{ 5 Ohm.cm, } / \rho_{\text{max}} / \rho_{\text{min}} \text{ ungefähr } 10^4 \\ & \rho_{\text{max}} (40 \text{ V/mm}) / \rho_{\text{max}} (1 \text{ V/mm}) = 60\% \\ & \quad \quad \quad (= \text{Belastungskoeffizient}) \end{aligned}$$

Bezugstemperatur, bei der der spezifische Widerstand  $\rho$  auf das 2-fache des Werte  $\rho_{\text{min}}$  angestiegen ist,  $= 120^{\circ}\text{C}$  (etwa gleich der Curie-  
 20 Temperatur).

Zur Durchführung dieses Sinterverfahrens erfolgte ein Aufheizen im Sauerstoff-Strom mit einem Partialdruck  $p_{\text{O}_2}$   
 25 ungefähr 1 bar mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 bis 10 K/min, vorzugsweise 5 K/min. Ab Erreichen der Sintertemperatur von  $1300$  bis  $1340^{\circ}$  wird zum Übergang vom Vorgang 51 zum Vorgang 52 eine Spülung des Sinterofens mit einem Stickstoff oder eine Evakuierung des  
 30 Ofens vorgenommen, bis der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  auf unter  $0,01$  bar abgesunken ist. Dies ist notwendig, damit bei dem nachfolgenden Einleiten von Formiergas (Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff) keine Explosion auftritt. In der Formiergas-Atmosphäre sinkt der  
 35 Sauerstoffpartialdruck bis  $10^{-23}$  bar ab. In dieser Phase des Vorgangs 52 wird 30 min lang auf der oben angegebe-

nen Sintertemperatur gesintert. Dann erfolgt das Abkühlen, und zwar weiter in Formiergas-Atmosphäre, mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 3 bis 15 K/min, vorzugsweise mit 10 K/min. Die oben erwähnte Haltephase<sup>9</sup> mit  
5 im wesentlichen konstant bleibender Temperatur wird bei 900 bis 1200°C, vorzugsweise bei 1050°C, eingelegt, und dauert 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden.

10 Nach Ablauf der Haltephase<sup>9</sup> erfolgt wieder eine Spülung des Ofens mit reinem Stickstoff (zur Vermeidung von Explosionen) und der Übergang zur Sauerstoff-Atmosphäre mit  $p_{O_2} = 1$  bar. Die weitere Abkühlung läßt man mit der normalen Abkühlung des Ofens mit etwa 5 K/min ablaufen.

15 Die bereits oben erwähnte zweite Alternative mit getrenntem Temperprozeß hat den Vorzug, daß man in Formiergas-Atmosphäre bis praktisch zur Zimmertemperatur abkühlen kann und dann ohne Explosionsgefahr die neue Aufheizung gemäß Verfahrensschritt 8 in Fig.1 ohne besondere Spülung  
20 gleich in Sauerstoff-Atmosphäre ablaufen lassen kann.

Die als bevorzugt angegebenen Werte gehören zu ein und demselben Ausführungsbeispiel. Die angegebenen Bereiche  
25 betreffen jeweils andere Ausführungsbeispiele der Erfindung.

Das im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 mit der allgemeinen Formel angegebene Kaltleitermaterial hat bei der  
30 vorliegenden Erfindung gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs 1 eine vergleichsweise zum Stand der Technik höhere effektive Donator-Dotierung. Wie angegeben ist im Regelfall auch eine Akzeptor-Gegendotierung vorhanden, jedoch in nur solchem Maße, daß das Kaltleitermaterial  
35 im Ergebnis N-leitend ist. Die wirksame Differenz zwi-

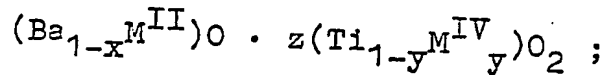
- 5 schen Donator-Dotierung und Akzeptor-Dotierung ist die effektive Dotierung, die bei der vorliegenden Erfindung höher als bisher nach dem Stand der Technik üblich und auch möglich war. Die Fig.3 zeigt in einem der weiteren Erläuterung dienenden Diagramm auf der Ordinate aufgetragen den spezifischen Kaltleiter-Widerstand  $\rho_{25^{\circ}\text{C}}$  des Kaltleitermaterials. Auf der Abszisse ist das Maß der effektiven Dotierung entsprechend der obigen Erläuterung angegeben. Die eingetragene Kurve 200 mit dem Wiederanstieg des spezifischen Widerstandes oberhalb einer Dotierung von 0,35Atom% entspricht dem Stand der Technik, der bei <sup>für</sup> einen Kaltleiter bekannter Art zu hoher Dotierung auftritt. In dem weiter gestrichelt dargestellten Bereich 201 kann man bereits nicht mehr von Kaltleitereigenschaft sprechen. Der oberhalb von 0,35Atom% eingetragene Kurvenzug 202, nämlich zwischen 0,35 und 5 Atom% Dotierung, entspricht der Erfindung. Der Unterschied der Kurvenzüge 202 und 201 läßt deutlich die Besonderheit der Erfindung erkennen, nämlich es ist im Bereich dieser effektiven Dotierung noch niedrigerer spezifischer Kalt-Widerstand bei Aufrechterhaltung der Kaltleitereigenschaft infolge aufrechterhaltenen Korngefüges desselben erreicht.
- 25 Die effektive Dotierung ist die sich im Ergebnis auswirkende Dotierung, die in nur grober Näherung gleich der Differenz der Donator- und der Akzeptor-Dotierung ist.

5 Patentansprüche

3 Figuren

Patentansprüche:

1. Keramisches Kaltleitermaterial auf der Basis von Bariumtitanat der allgemeinen Formel



mit  $M^{II} = Ca, Sr, Pb$  und/oder  $Mg$  und  $M^{IV} = Zr, Sn$ , wobei  $z$  die Werte 1,005 bis 1,05 einnimmt, das einen oder mehrere verschiedene Dotierungsstoffe enthält, von denen einer (Antimon, Niob, Yttrium ← seltenes Erdmetall, Lanthan oder Wismut) im Innern der Kristallite überwiegend Donatoreigenschaft und ein anderer (Kupfer, Kobalt, Nickel, Chrom, Vanadium, Eisen oder Mangan) Akzeptoreigenschaft hat, und das durch Umsatz der Ausgangsstoffe, Wiederverkleinern des Umsatzprodukts, Formen und Sintern der Formkörper hergestellt ist, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß Dotierungsstoff mit Donatoreigenschaft in einer Gesamtkonzentration von 0,35 bis 5 Atom% im Perowskit-Gitter eingebaut enthalten ist, und daß Dotierungsstoff mit Akzeptoreigenschaft mit einer Gesamtkonzentration von 0 bis 2 Atom% enthalten ist, wobei jedoch die Dotierungsstoff-Anteile so bemessen sind, daß M-Leitung im Kaltleitermaterial mit einem spezifischen Kalt-Widerstand  $\rho_{25^\circ C}$  kleiner als 10 Ohm·cm vorliegt.

2. Verfahren zur Herstellung eines Kaltleitermaterials nach Patentanspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Sintern (5) während eines Zeitraumes (52) in <sup>einer</sup> das Bariumtitanat reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird und daß nach Abkühlung auf Temperaturen unterhalb der Sintertemperaturen ein Temperprozeß in oxidierender Atmosphäre (6, 61; 8, 6", 61) durchgeführt wird, bis sich die für das Auftreten von Kaltleitereigenschaft ausreichende Anzahl von Barium-Leerstellen im Material gebildet hat.



3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n -  
z e i c h n e t dadurch, daß der Temperprozeß in oxi-  
dierender Atmosphäre (61) in den Verfahrensschritt des  
Abkühlens (6) nach dem Sinterschritt integriert ist.

5

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, g e k e n n -  
z e i c h n e t dadurch, daß der Temperprozeß in oxi-  
dierender Atmosphäre mit einem nach Sinterung (5) und  
Abkühlung (6') erhaltenen Zwischenprodukt (7') mit Auf-  
heizen (8) und Wiederabkühlen (6") in oxidierender Atmo-  
sphäre (61) durchgeführt wird.

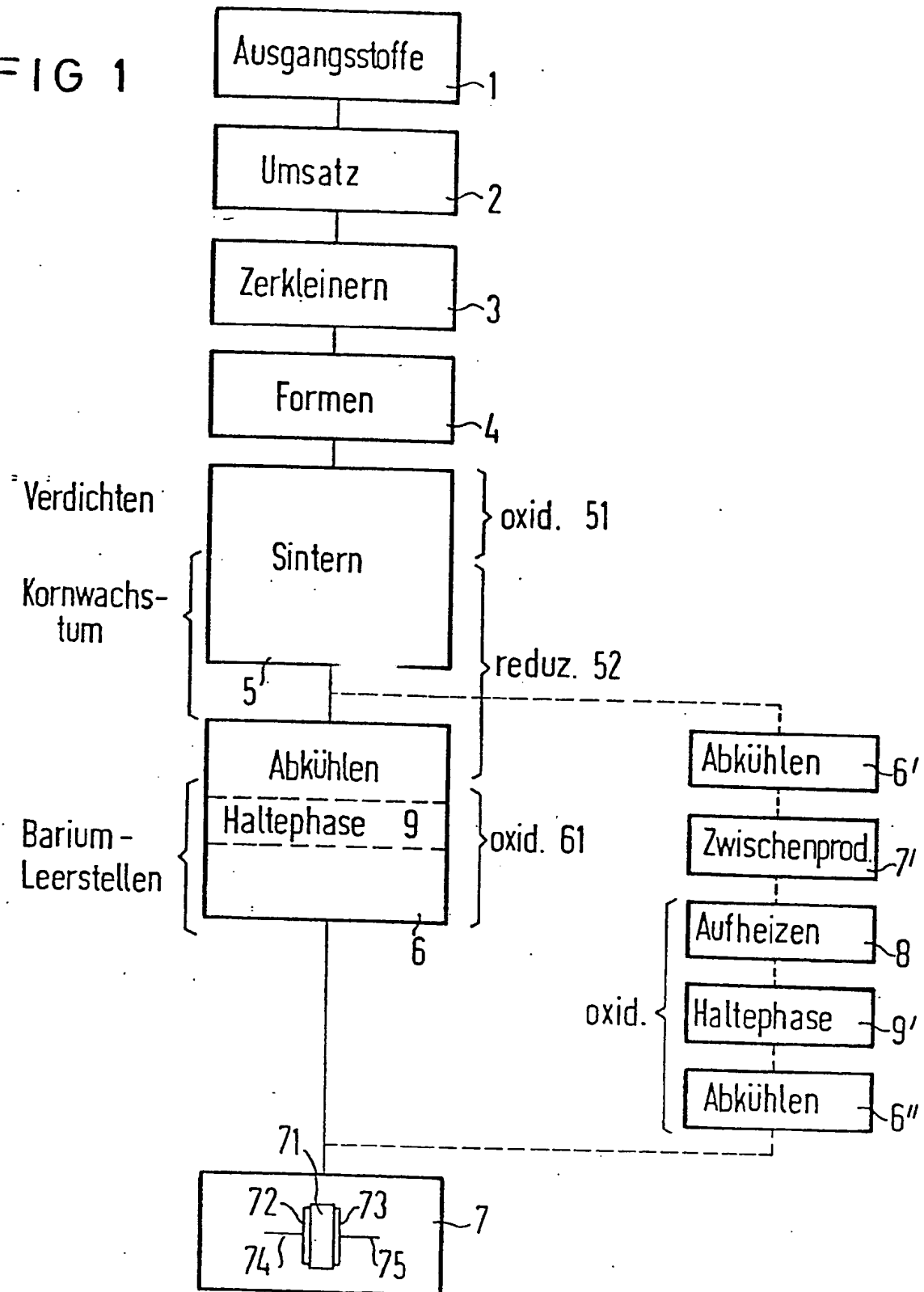
10

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß während des  
Temperprozesses (6; 8, 6") in oxidierender Atmosphäre  
Temperprozesses (6; 8, 6") in oxidierender Atmosphäre  
(61) zeitabhängig sich ändernder Sauerstoffpartialdruck  
(122') vorgesehen ist.

15

1/4

FIG 1



2/4  
FIG 2a

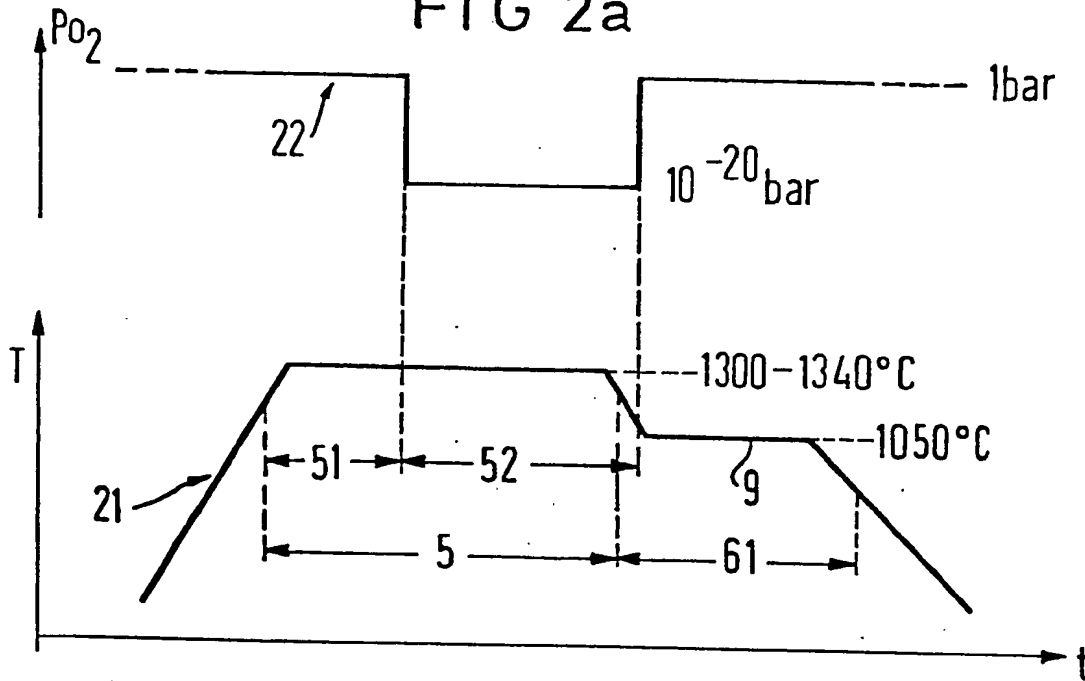
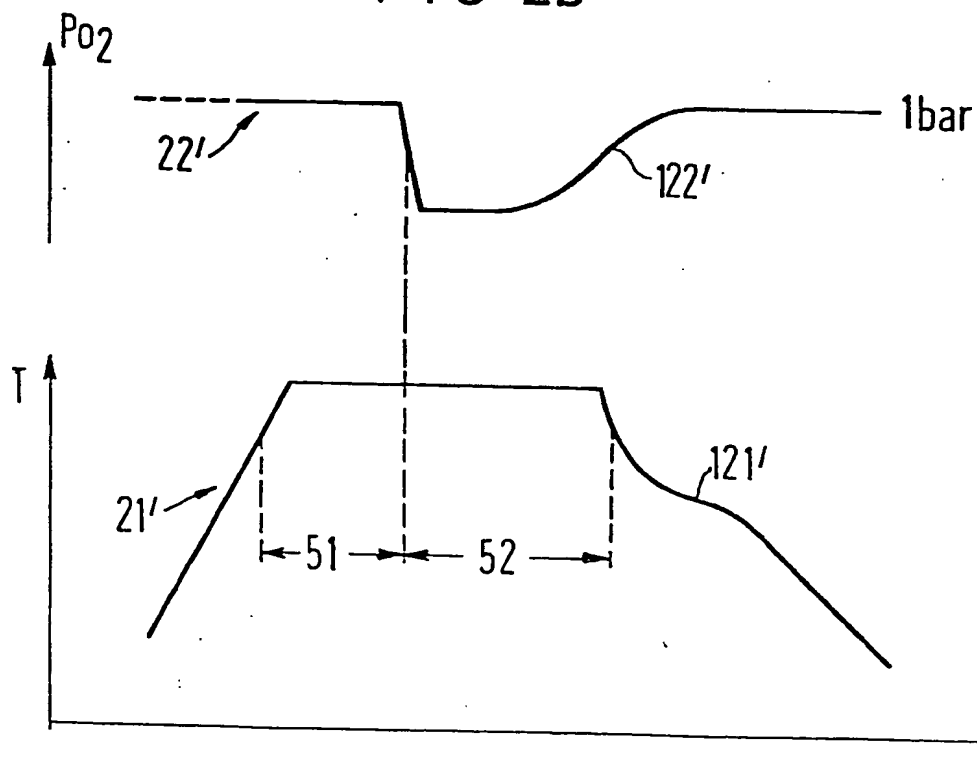
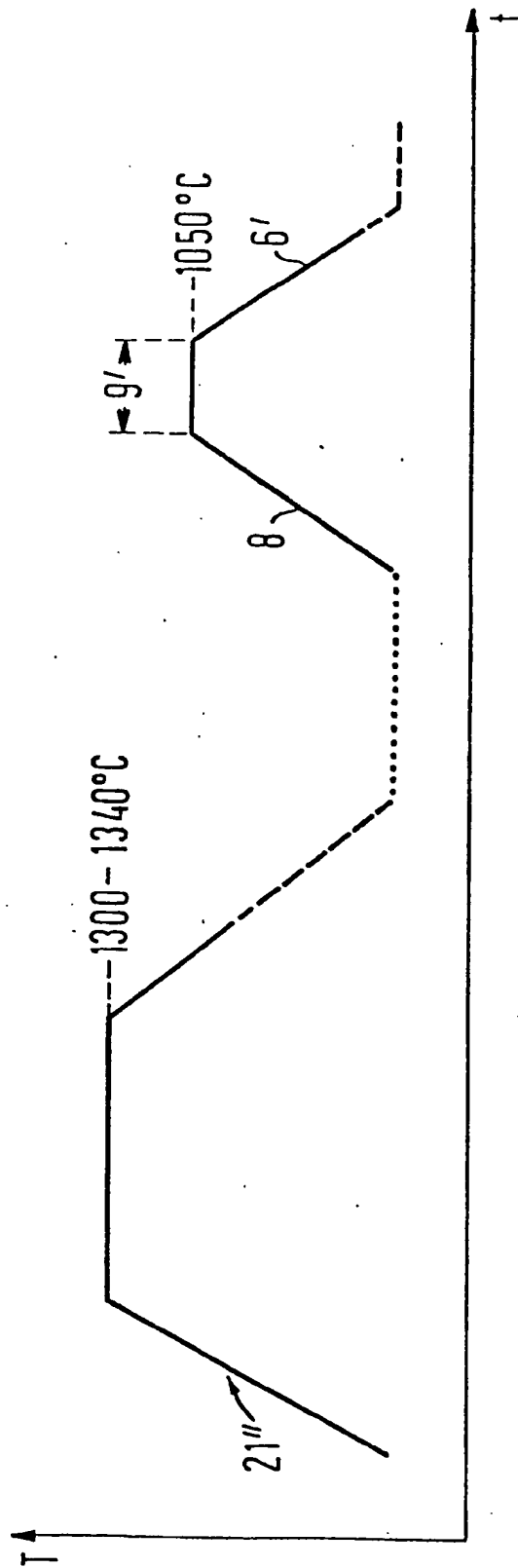
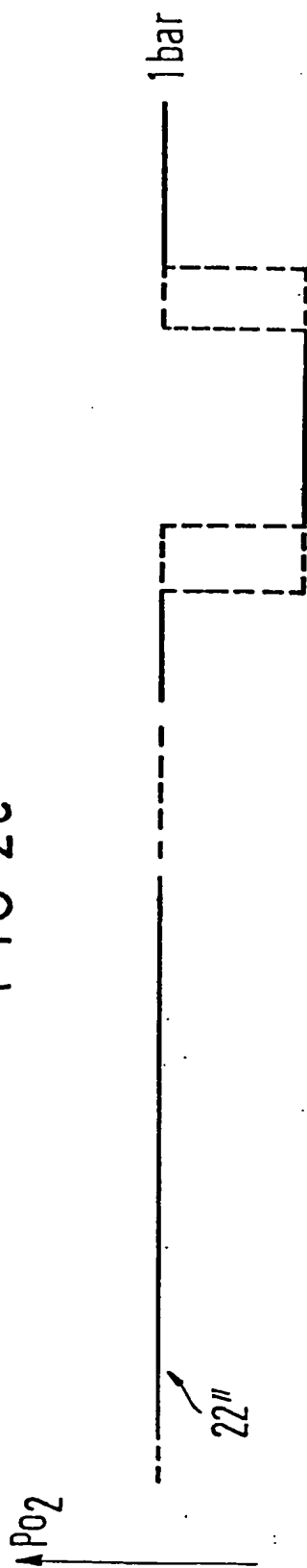


FIG 2b



3/4

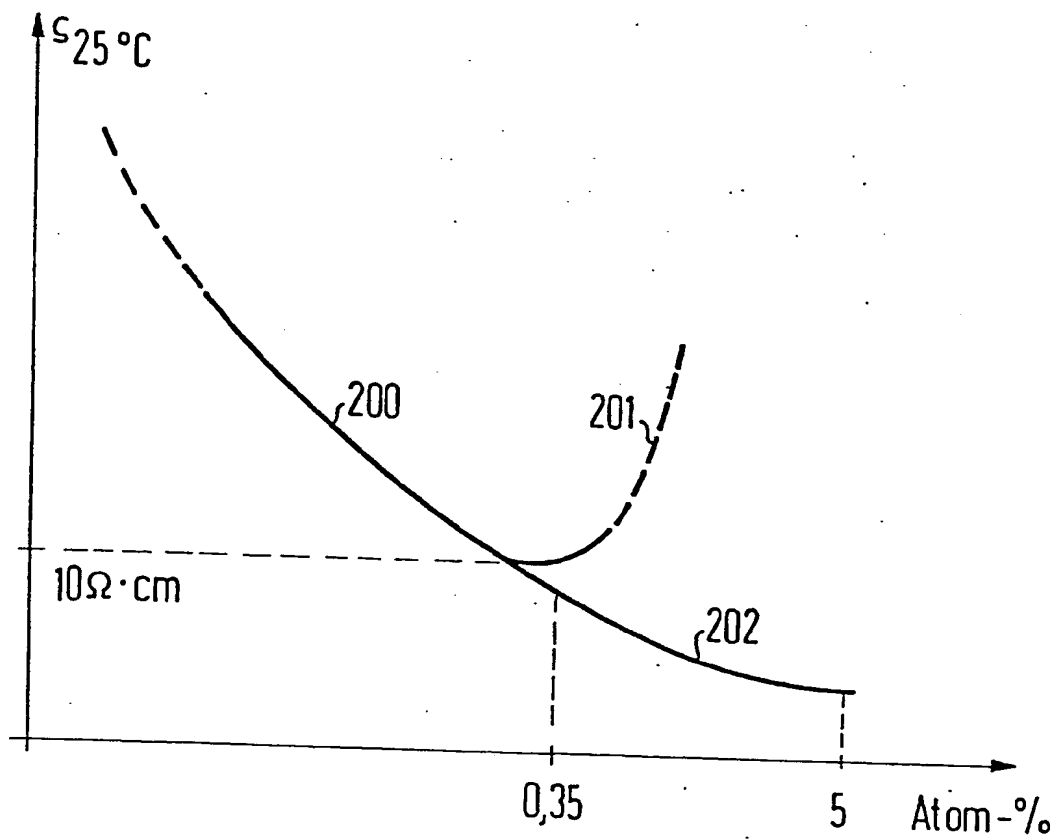
FIG 2c





4/4

FIG 3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 040 391**  
**A3**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81103656.5

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 04 B 35/46**, H 01 C 7/02,  
H 01 B 1/08

Anmeldetag: 12.05.81

Priorität: 19.05.80 DE 3019098

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.11.81  
Patentblatt 81/47

Benannte Vertragsstaaten: AT BE FR GB IT NL

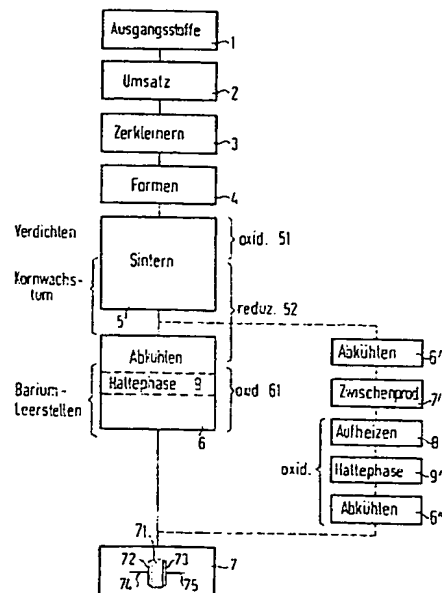
Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 02.12.81 Patentblatt 81/48

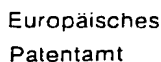
Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin  
und München, Postfach 22 02 61,  
D-8000 München 22 (DE)

Erfinder: Hanke, Leopold, Dr., Rosenweg 5,  
D-8201 Beyharing (DE)  
Erfinder: Schmelz, Helmut, Dr., Rudolf-Sieck-Strasse 14,  
D-8210 Prien (DE)

**Keramisches Kaltleitermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung.**

Keramisches Kaltleitermaterial (71) auf der Basis des Bariumtitanats, wobei das Material eine vergleichsweise zum Stand der Technik effektive Dotierung und grobes Korngefüge hat, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Materials, in dem eine Phase (52) vorgesehen ist, in dem das Sintern und Abkühlen in reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.










0040391  
Nummer der Anmeldung  
EP 81 10 3656

EPA form 1503.1 06-78

## Ceramic PTC resistor material.

**Patent number:** EP0040391  
**Publication date:** 1981-11-25  
**Inventor:** SCHMELZ HELMUT DR; HANKE LEOPOLD DR  
**Applicant:** SIEMENS AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C04B35/46; H01C7/02; H01B1/08  
- european: H01B1/08, H01C7/02C2D, C04B35/46B  
**Application number:** EP19810103656 19810512  
**Priority number(s):** DE19803019098 19800519

### Also published as:

 US4425556 (A1)  
 JP57017106 (A)  
 EP0040391 (A3)  
 DE3019098 (A1)  
 EP0040391 (B1)

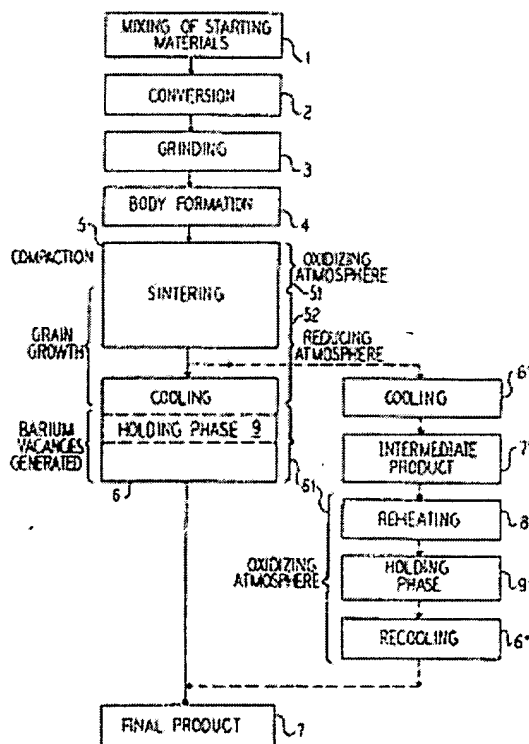
### Cited documents:

 DE2753766  
 JP50104396  
 JP50124190

Abstract not available for EP0040391

Abstract of correspondent: **US4425556**

Ceramic cold conductors based on barium titanates having the general formula:  $(\text{Ba}1-x\text{MI})\text{O}_z(\text{Ti}1-y\text{MIV})\text{O}_2$  wherein MI is selected from the group consisting of Ca, Mg, Sr and Pb; MIV is selected from the group consisting of Sn and Zr; x and y are numerals, the sum of which does not exceed one and z is a numeral in the range of 1.005 to 1.05, and containing one or more different doping elements, one of which (antimony, bismuth, niobium, lanthanum, yttrium or rare earth metals) in the barium titanate crystal lattice exhibits a predominant donor property and another of which (chromium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel or vanadium) exhibits a predominant acceptor property, are produced by converting a mixture of appropriate starting materials into a conversion product, reducing the particle size of such conversion product, forming a body from such particles, sintering such body and subjecting the sintered body to a cooling and holding phase in special atmospheres to attain a final product. The doping element exhibiting donor property is present at a total concentration of 0.35 to 5 atomic percent in a Perovskite lattice and a doping element exhibiting acceptor properties is present at a total concentration of 0 to 2 atomic percent, with the proviso that the concentration of the doping elements is such that n-conductivity is present in the final product with a specific cold resistance,  $\rho_{25^\circ\text{C}}$ , of less than 10 ohm . cm.



**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

*This Page Blank (uspto)*